

Process for recovering, separating and purifying NO gas

Publication number: CN1234367 (A)

Publication date: 1999-11-10

Inventor(s): CHEN YIDUN [CN]; MA JINBO [CN]

Applicant(s): FUJIAN MATTER STRUCTURE INST C [CN]

Classification:

- international: *B01D15/00; B01J20/00; C01B21/24; B01D15/00; B01J20/00; C01B21/00*; (IPC1-7): C01B21/24

- European:

Application number: CN19981008604 19980506

Priority number(s): CN19981008604 19980506

Also published as:

 CN1155509 (C)

Abstract of CN 1234367 (A)

The method for recovering, separating and purifying NO gas includes NO gas absorbent and technological equipment for recovering, separating and purifying NO gas. Said NO gas absorbent is a complex compound produced by using chitosan ligand and transition metals of Pt, Pd, Fe, Ni, Cu, Ag and Zn, etc or their salts. Said absorbent can absorb NO gas in the exhaust gas at normal temp., then through the processes of heating and diluting treatment, the NO gas whose concentration reaches greater than or equal to 95%. Said absorbent can be repeatedly and cystically used. Said invention is favourable for reducing waste of NO resource, reducing environmental pollution, so that can obtain extensive application.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98108604.7

[43]公开日 1999 年 11 月 10 日

[11]公开号 CN 1234367A

[22]申请日 98.5.6 [21]申请号 98108604.7

[71]申请人 中国科学院福建物质结构研究所

地址 350002 福建省福州市西河

[72]发明人 陈贻盾 马锦波

[74]专利代理机构 中国科学院福建物质结构研究所专利
事务所

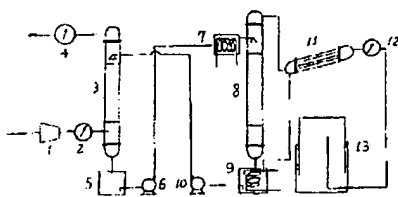
代理人 何小星 林朝熙

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种回收、分离、提纯 NO 气体的方法

[57]摘要

一种回收、分离、提纯 NO 气体的方法,由 NO 气体吸收剂和回收、分离、提纯 NO 气体的工艺设备组成,属化工、环保领域。NO 气体吸收剂是聚氨基葡萄糖配体与 Pt、Pd、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn 等过渡金属或它们的盐类生成的络合物。该吸收剂在常温下吸收排放气体中的 NO 气体,然后加热解吸得到浓度 $\geq 95\%$ 的 NO 气体。吸收剂可反复循环使用。本方法填补化学反应工厂和硝酸生产厂 NO 尾气无法回收、分离、提纯的空白,有利于减少 NO 资源浪费,减轻环境污染,具有广阔应用前景。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种回收、分离、提纯NO气体的方法, 其特征在于: 用一种改性天然高分子-过渡金属络合物NO气体吸收剂, 从排放气体中回收、分离、提纯NO气体。

2. 如权利要求1所述的一种回收、分离、提纯NO气体的方法, 其特征在于: 所说的改性天然高分子-过渡金属络合物NO气体吸收剂是采用脱乙酰度在50%~100%的含氮改性天然高分子聚氨基葡萄糖作为改性天然高分子-过渡金属络合物的配体。

3. 如权利要求1所述的一种回收、分离、提纯NO气体的方法, 其特征在于: 所说的改性天然高分子-过渡金属络合物NO气体吸收剂是采用Pt、Pd、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn等过渡金属或它们的盐类作为络合物的金属中心。

4. 如权利要求1所述的一种回收、分离、提纯NO气体的方法, 其特征在于: 所说的改性天然高分子-过渡金属络合物NO气体吸收剂是在酸性水溶液介质中吸收NO气体的, 其水溶液PH值在1~7。

5. 如权利要求1所述的一种回收、分离、提纯NO气体的方法, 其特征在于: 所说的改性天然高分子-过渡金属络合物NO气体吸收剂吸收NO气体的温度在-5~40℃。

6. 如权利要求1所述的一种回收、分离、提纯NO气体的方法, 其特征在于: 所说的改性天然高分子-过渡金属络合物NO气体吸收剂, 其分离解释NO气体的温度在60~110℃。

7. 如权利要求2或3所述的一种回收、分离、提纯NO气体的方法, 其特征在于: 用于溶解聚氨基葡萄糖配体和Pt、Pd、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn等过渡金属或它们的盐以形成配位络合物的酸, 可以是

甲酸、乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸等有机酸，其酸的浓度在 0.1 ~ 10 %。

8. 如权利要求 2 或 3 所述的一种回收、分离、提纯 NO 气体的方法，其特征在于：用于溶解聚氨基葡萄糖配体和 Pt、Pd、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn 等过渡金属或它们的盐以形成配位络合物的酸，也可以是硝酸、硫酸、盐酸、磷酸等无机酸，其酸的浓度在 0.1 ~ 10 %。

9. 如权利要求 3 所述的一种回收、分离、提纯 NO 气体的方法，其特征在于：所说的用作改性天然高分子 - 过渡金属络合物 NO 气体吸收剂的金属中心的过渡金属的盐类可以是硫酸盐、磷酸盐、硝酸盐、氯化物等无机盐。

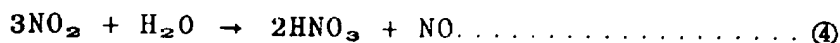
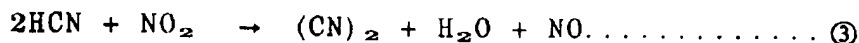
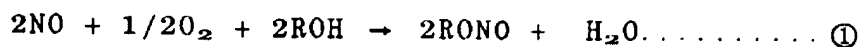
10. 如权利要求 3 所述的一种回收、分离、提纯 NO 气体的方法，其特征在于：所说的用作改性天然高分子 - 过渡金属络合物 NO 气体吸收剂的金属中心的过渡金属的盐类也可以是乳酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐、甲酸盐等有机盐。

一种回收、分离、提纯NO气体的方法

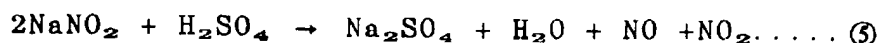
本发明属化工、环保领域。

众所周知,氮氧化物既是重要资源,又是主要的大气污染源。它主要来自硝酸制造厂、使用硝酸的化学工厂所排放的气体 and 诸如发电厂、炼铁厂、水泥厂、玻璃厂、化学工厂等燃烧燃料排烟的固定发生源以及汽车等移动发生源排放的气体中。其中尤以硝酸工厂和使用硝酸的化学工厂为最甚。有关资料显示,目前全世界人工形成的 NO_x 排放总量约5000万吨/年,其中90%是NO气体。由于在含有 NO_x 气体中,除含有3%以上氧和少量 SO_2 外还含有许多CO、水蒸汽和粉尘等,这给消除 NO_x 污染带来各种困难。如何将NO回收或消除环境污染,一直是环保工作的重点,引起各国政府和科学家们很大重视,已投入大量人力、物力进行开发,并已取得许多成绩。目前已开发的脱氮消除污染的方法有干法和湿法两大类数十种。其中湿法有:湿式碱中和吸收法、酸吸收法、生成络合物吸收法、液相还原法、气相氧化吸收法、液相氧化吸收法等;干法有:催化分解法、催化还原法、吸附法、吸收法、电子束照射法等。这些方法有许多仍不大实用,且各有优缺点。最近, M. Iwamoto 等开发出用铜离子-ZSM-5沸石催化剂,能直接分解NO为 $\text{O}_2 + \text{N}_2$,是个很大进展,但尚未达到实用阶段。如何研究一种工艺简单、操作容易、成本低廉、又无需对回收物进行后处理的实用的消除NO污染新工艺,一直是人们所期待的。

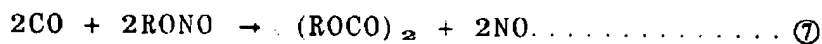
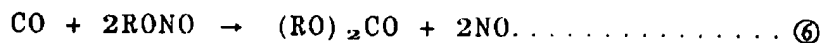
NO气体是重要化学反应原料,可用于制造许多含氮化合物,如可用于合成亚硝酸酯(式①)、生产联肼(式②③)和大量合成硝酸(式②④)等等。



但纯NO气体来源很少，它主要由 NaNO_2 和硫酸反应生成NO和 NO_2 混合物，经碱吸收除去 NO_2 后制得：



许多化学反应，如CO气相催化合成碳酸二酯（式⑥），CO气相催化合成草酸二酯（式⑦）和乙二醇氧化制草酸，淀粉氧化制草酸等的反应尾气中，都有大量NO气体产生。



硝酸生产厂的尾气中也有大量NO气体排入大气中。若能象回收、分离、提纯CO气体的方法和工艺那样，能从化学反应尾气或硝酸工厂尾气中回收、分离、提纯NO气体，既可为化学工厂提供需要的大量高浓度NO气体，减少原材料消耗，降低生产成本，又可减轻NO气体对环境的污染，提高人类生活环境质量。同时，有了大量高浓度的NO气体，可使制造浓硝酸的生产工艺得到改进，具有重要的经济意义。但这种象回收、分离、提纯CO气体的方法和工艺那样能有效回收、分离、提纯NO气体的方法和工艺至今尚未能实现和应用，也未见报导。

本发明的目的在于提供一种能从排放气体中回收、分离、提纯NO气体的方法，填补国内外空白，实现从排放气体中回收、分离、提纯NO气体，为化学工业提供大量高浓度NO气体，使NO资源得到充分回收、利用，减少资源浪费，减轻环境污染，改善人类生活环境质量。

本发明的NO气体回收、分离、提纯方法是用一种改性天然高分子-过渡金属络合物NO气体吸收剂，从排放气体中吸收、分离、提

纯NO气体，具体方案如下：

NO气体吸收剂是由聚氨基葡萄糖和某些过渡金属或它们的盐类所形成的络合物制成的。其中聚氨基葡萄糖是由虾、蟹或昆虫（如工程蝇等）的外壳制成天然聚乙酰氨基葡萄糖，经强碱改性处理，脱去乙酰基，变成聚氨基葡萄糖（亦称壳聚糖）。其脱乙酰度在50%~100%之间，最好是脱乙酰度在80%~100%之间（亦可用市售脱乙酰度>80%的聚氨基葡萄糖）。再将聚氨基葡萄糖溶于某些稀酸中，与某些过渡金属或它们的盐形成络合物。该络合物在PH=1~7的水溶液中，在常温（-5~40℃）条件下，可选择吸收气体中的NO气体，然后在60~110℃加热条件下，将吸收的NO气体全部解释出来，隔绝空气回收所释放出的气体，可得到95%以上纯度的NO气体。

用于与聚氨基葡萄糖形成络合物的过渡金属可以是Pt、Pd、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn等，它们的盐类可以是硫酸盐、磷酸盐、硝酸盐、氯化物等无机盐类，亦可以是乳酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐、甲酸盐等有机盐。

用于溶解聚氨基葡萄糖和某些过渡金属或它们的盐类的酸，可以是硝酸、硫酸、盐酸、磷酸等无机酸，也可以是甲酸、乙酸、乳酸、酒石酸、柠檬酸等有机酸，其浓度在0.1~10%均可，最好在0.5~4%之间。先将某些过渡金属或它们的盐类按一定浓度溶于稀酸溶液中，然后与聚氨基葡萄糖的稀酸溶液按1:1~1.5:1（克分子比）的比例搅拌混合，让其形成高分子-过渡金属络合物，然后溶于水中，即可制得改性天然高分子-过渡金属络合物NO气体吸收剂。

NO气体吸收剂回收、分离、提纯NO气体的工艺流程示意图如附图所示：其中

- | | | |
|----------|------------|----------|
| 1. 气体压缩机 | 2. 气体流量计 | 3. NO吸收塔 |
| 4. 气体流量计 | 5. 吸收液贮罐 | 6. 液体输送泵 |
| 7. 加热器 | 8. NO气体解释塔 | 9. 贫液贮罐 |

10. 液体输送泵 11. 冷却器 12. 气体流量计
13. NO气体贮罐

现结合附图对NO气体吸收剂回收、分离、提纯NO气体的工艺流程作进一步说明：含NO的气体由压缩机1经流量计2送入吸收塔3，NO气体在塔3被由上而下的NO气体吸收液吸收，尾气经流量计4计量后放空，吸收NO气体的吸收液由液体输送泵6送出，经加热器7加热后，进入解释塔8。在塔8内，NO气体从吸收液解释出来，经冷却器11冷却后进入流量计12计量，然后收集进入气柜13。解释完NO气体的吸收液（贫液）经贮罐9冷却后，由泵10输送回吸收塔3循环使用。如此往复循环，就能从含有NO气体的排放尾气中回收、分离、提纯NO气体，所得NO气体纯度达95%以上，有的可达98%以上，是化学反应的理想原料，亦是生产浓硝酸的理想原料。

本发明的NO气体吸收剂制备工艺简单，原料来源丰富。其中制备聚氨基葡萄糖的聚乙酰氨基葡萄糖就是广泛存在于虾、蟹等节肢动物的外壳和许多昆虫（如工程蝇）外壳的甲壳素。据有关资料报导，地球上甲壳素的贮量和植物纤维素相当，资源极为丰富。由甲壳素制成聚氨基葡萄糖（壳聚糖）的工艺技术也已成熟和普遍，我国已有许多工厂大量生产出售该产品。

本发明的特点是工艺流程简单，吸收剂吸收、回收NO气体效率高，可反复长期使用。我们用5.2克NO气体吸收剂溶于100毫升水溶液中，用来吸收排放气体中的NO气体8小时，然后加热到100℃，解释出560毫升的NO气体，NO含量达98.2%，并反复使用35次以上，吸收、回收NO气体的量稳定不变，排放尾气中NO的回收率>80%。

本技术可用于回收、分离、提纯化学反应尾气中的NO气体和使用硝酸的化学工厂排放尾气中的NO气体，并可用于硝酸工厂排放尾气中NO气体的回收和再利用，填补了历来化学工厂排放尾气中相当量的NO气体无法回收利用的空白，从而可大大减少NO原料的浪费，

降低生产成本，同时可减轻NO气体对环境的污染，为改善人类生存环境质量，创造更好的经济效益和社会效益作出贡献。

实施例一

称1.6克聚氨基葡萄糖(脱乙酰度 $>80\%$)溶于30毫升1% HCOOH 溶液中(A液)。称取1.0克CuCl溶于20毫升1% HCl中(B液)。然后将A、B两液混合搅拌均匀，形成聚氨基葡萄糖-铜络合物。然后溶于100毫升去离子水中，以0.5升/hr速度通入含有8%的NO气体，在15℃鼓泡吸收8小时，再将吸收液加热到100℃，就有大量的NO气体释放出来。隔离空气回收释放出的气体，得到260毫升含量为98.5%的NO气体。

实施例二

取1.6克聚氨基葡萄糖，溶于30毫升1% HCOOH溶液中(A液)。取1.7克PdCl₂溶于20毫升1% HCl中(B液)。把A、B两液混合搅拌均匀，并加水100毫升，以0.4升/hr速度通入10%的NO气体，在20℃鼓泡吸收8小时，然后将吸收液加热到95℃，可收集到释放出来的NO气体250毫升，NO含量达98.8%。

说明书附图

